

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau internationalre SCHMIDT et al  
SN 10/015,752

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>C08F 2/18, 2/22, 4/80, 10/02</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/20464</b> (43) Date de publication internationale: 13 avril 2000 (13.04.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02372</p> <p>(22) Date de dépôt international: 5 octobre 1999 (05.10.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/12476 6 octobre 1998 (06.10.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TOMOV, Atanas [BG/FR]; Résidence Ronsard, 1, rue du Tonlin, F-69100 Villeurbanne (FR). SPITZ, Roger [FR/FR]; 30, rue Jean Broquin, F-69006 Lyon (FR). SAUDEMONT, Thierry [FR/FR]; Maison Bergeras, Route d'Orthez, F-64270 Salies-de-Béarn (FR). DRUJON, Xavier [FR/FR]; Do- maine de Perpignaa, Boulevard des Pyrénées, F-64110 Jurançon (FR).</p> <p>(74) Mandataire: COLOMBIER, Christian; Elf Atochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
<p>(54) Title: METHOD FOR POLYMERISING OLEFINS IN THE PRESENCE OF WATER</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE POLYMERISATION DES OLEFINES EN PRESENCE D'EAU</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for polymerising at least one olefin in the presence of at least a catalyst comprising a sequence E-M-X wherein E represents an oxygen or sulphur atom; M represents a nickel or palladium or platinum atom; X represents a phosphorus, arsenic or antimony atom in a medium comprising a continuous liquid phase containing more than 30 wt. % of water. The method can result in a polymer latex of at least one olefin.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne un procédé de polymérisation d'au moins une oléfine en présence d'au moins un catalyseur comprenant au moins un enchaînement E-M-X dans lequel E représente un atome d'oxygène ou de soufre, M représente un atome de nickel ou de palladium ou de platine, X représente un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine, dans un milieu comprenant une phase liquide continue laquelle comprend plus de 30 % en poids d'eau. Le procédé peut mener à un latex d'un polymère d'au moins une oléfine.</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## PROCEDE DE POLYMERISATION DES OLEFINES EN PRESENCE D'EAU.

-----

L'invention concerne un procédé de polymérisation d'au moins une  
5 oléfine en présence d'au moins un catalyseur comprenant au moins un  
enchaînement  $E - M - X$  dans lequel E représente un atome d'oxygène  
ou de soufre, M représente un atome de nickel ou de palladium ou de  
platine, X représente un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine,  
dans un milieu comprenant une phase liquide continue laquelle comprend  
10 plus de 30 % en poids d'eau. La phase liquide comprenant plus de 30 %  
en poids d'eau est par la suite appelée "phase aqueuse".

La polymérisation des oléfines par catalyse Ziegler fait  
habituellement intervenir des composés (catalyseurs et cocatalyseurs) très  
hydrolysables, voire pyrophoriques, et il est souhaitable de pouvoir mettre  
15 en œuvre des catalyseurs moins délicats à manipuler, convoier et  
stocker. Par ailleurs, il existe un besoin en procédés de polymérisation  
dans l'eau, l'eau étant un des composés les plus faciles d'accès et un  
solvant préféré de nombreuses applications (revêtements, adhésifs par  
exemple).

20 Des catalyseurs au nickel ont été décrits pour fonctionner dans  
des milieux essentiellement organiques, comme dans les documents  
suivants : US 4,711,969, US 5,030,606, BG 60319.

Le procédé selon l'invention fait intervenir un catalyseur  
comportant au moins un atome de nickel ou de palladium ou de platine et  
25 fait intervenir une forte proportion d'eau.

Le procédé selon l'invention répond aux problèmes sus-  
mentionnés et mène à une polyoléfine avec une forte productivité dans un  
milieu riche en eau. De plus, le procédé selon l'invention ne nécessite pas  
l'usage d'un cocatalyseur capable d'activer le métal du catalyseur.

30 L'invention ouvre de plus une voie originale d'accès à des latex de  
polyoléfines.

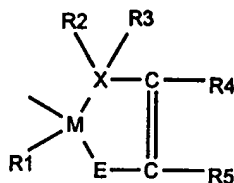
Dans le catalyseur auquel l'invention fait appel, l'enchaînement  
 $E - M - X$  fait de préférence partie d'un cycle à cinq atomes dont deux  
sont des atomes de carbone liés entre eux par une double liaison.

35 Généralement, le métal M est lié avant son introduction dans le  
milieu de polymérisation à un ligand L. Ce ligand L a surtout pour fonction  
de stabiliser la structure du catalyseur avant son utilisation et faciliter son  
stockage et sa manipulation. Avant ou lors de la polymérisation, un

composé captureur est mis en présence du catalyseur de façon à écarter le ligand L du métal M et permettre à la polymérisation de s'effectuer. Sans que la présente explication ne constitue en rien une limitation à la portée de la présente demande, il semble que l'éloignement du ligand, en  
 5 permettant à l'oléfine de s'approcher du métal M, joue un rôle important dans le mécanisme de polymérisation catalytique.

Ainsi, dans le cadre de la présente demande, lorsqu'un catalyseur est représenté de sorte que son métal M, pouvant être Ni, Pd ou Pt, comporte une valence non attribuée représentée par un tiret comme dans  
 10 — M, il faut comprendre que cette valence joue le rôle qui vient d'être expliqué, à savoir être comblée par un ligand L et être libérée du ligand pour la polymérisation.

Le catalyseur peut ne comprendre qu'un seul atome de métal M. Un tel catalyseur, dit monométallique, peut par exemple comprendre la  
 15 structure représentée par la formule (1)



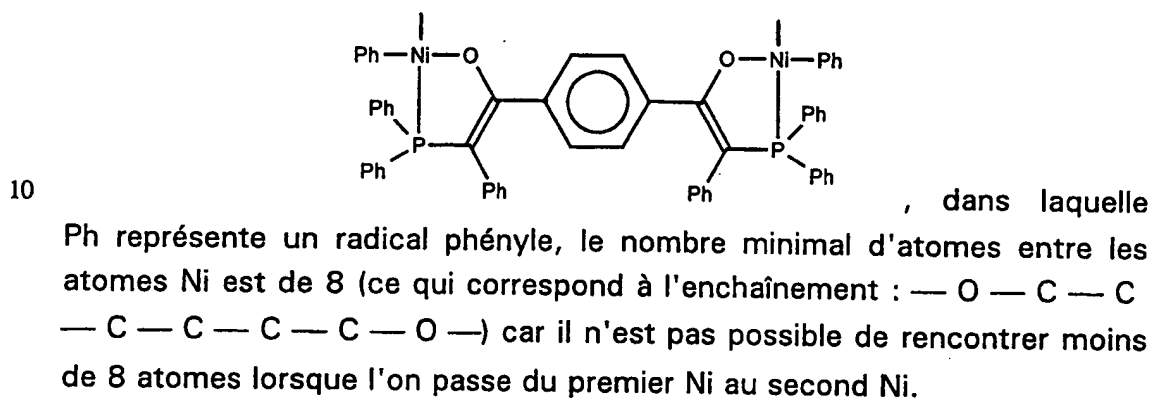
(1)

dans laquelle les radicaux  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  et  $R^5$ , pouvant être identiques  
 20 ou différents peuvent être choisis parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, les halogènes, le radical hydroxyle, les radicaux alkoxydes,  $-C(O)OR'$  dans lequel  $R'$  représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone,  $-SO_3Y$  dans lequel Y est choisi parmi Li, Na, K,  $NH_4^+$ ,  $NR''_4^+$  dans  
 25 lequel  $R''$  représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, E, M et X ayant les significations précédemment données, la valence non attribuée reliée à M, représentée par un tiret dans la formule ci-dessus, pouvant être comblée par un ligand L pour faciliter la mise en oeuvre du catalyseur comme cela a déjà été expliqué.

30 Le ou les enchaînement(s) du type E — M — X du catalyseur peuvent être tel que M soit un atome de nickel, E soit un atome d'oxygène et X soit un atome de phosphore.

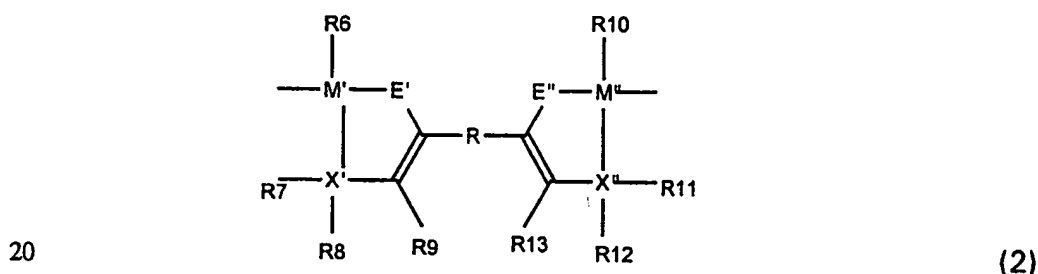
De préférence, le catalyseur comprend au moins deux enchaînements E — M — X.

De préférence, les enchaînements  $E - M - X$  sont séparés les uns des autres par des atomes intermédiaires liés entre eux par des liaisons covalentes ou de coordination, le nombre minimal d'atomes entre deux atomes M allant de préférence de 6 à 42. Par «nombre minimal d'atomes entre deux atomes M», on entend le nombre minimal d'atomes que l'on rencontre dans la molécule du catalyseur lorsque l'on passe de l'un des atomes M à l'autre des atomes M en suivant les liaisons atome par atome. A titre d'exemple, si le catalyseur comprend la structure :



15 Le catalyseur peut ne comprendre que deux atomes M dans sa structure.

Le catalyseur peut par exemple être l'un de ceux représentés par la formule (2) suivante :

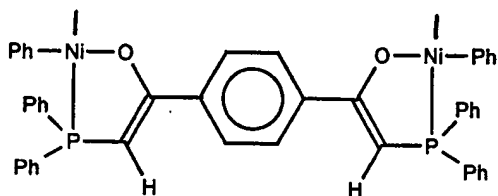


dans laquelle les radicaux  $R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$  et  $R^{13}$ , pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis dans la même liste de radicaux que  $R^1$  à  $R^5$  ci-dessus,  $E' - M' - X'$  et  $E'' - M'' - X''$  étant deux enchaînements de type  $E - M - X$  et peuvent être identiques ou différents,  $R$  étant un radical bivalent.

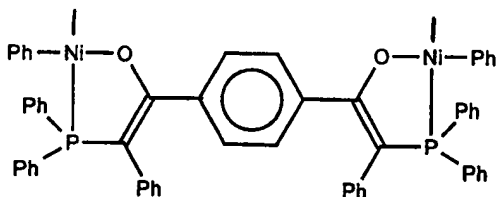
Le radical  $R$  peut être choisi parmi les radicaux hydrocarbonés bivalents comprenant par exemple 2 à 38 atomes de carbone comme les radicaux alkylène, alcenylène, arylène, cycloalkylène, bicycloalkylène, alkylarylène. Le radical  $R$  peut également être un radical  $1,1'$  —

ferrocénylène pouvant être substitué, par exemple par un ou deux radicaux monovalents comme  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$  ou  $-\text{SO}_3\text{Y}$ , R et Y ayant les significations déjà données.

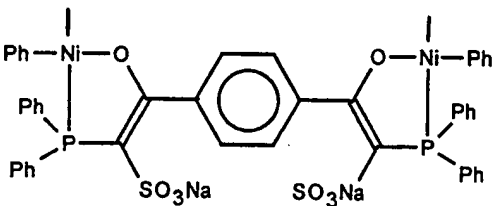
A titre d'exemples, le catalyseur peut être l'un de ceux  
5 comprenant les structures ci-dessous :



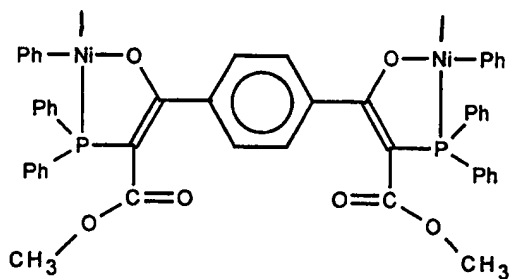
10

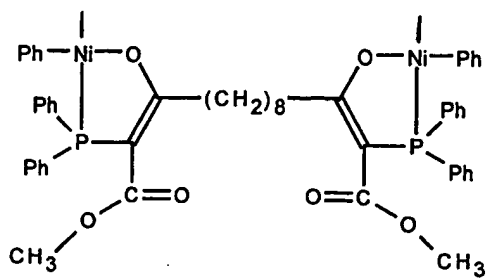


15

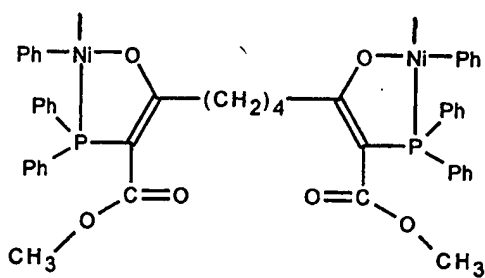


20

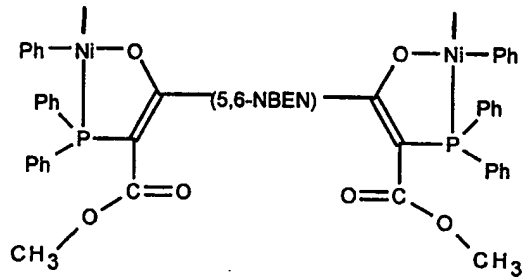




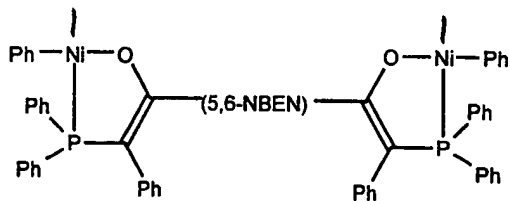
5



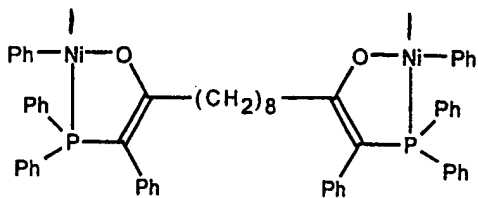
10

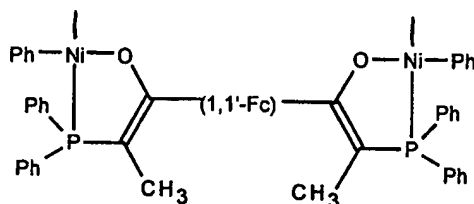


15



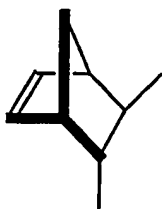
20





5

dans lesquels Ph représente un radical phényle, —(5,6—NBEN)— représente un radical 5,6—bicyclo[2,2,1]heptène-2, c'est-à-dire pouvant être représenté par :



10

et —(1,1'—Fc)— représente un radical 1,1'—ferrocénylène.

De façon à mieux préserver l'intégrité et donc l'efficacité du catalyseur lors de son stockage avant utilisation en polymérisation, il convient de complexer les atomes de métal M par un ligand L de façon à protéger par encombrement stérique lesdits atomes M. Une telle protection est recommandée pour minimiser les risques de réduction de l'atome M pouvant se traduire par une baisse ou une perte d'activité du catalyseur.

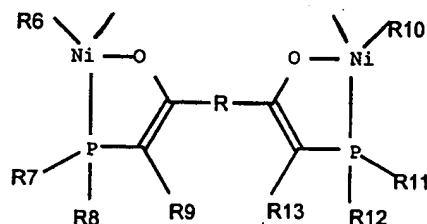
Lors de l'utilisation du catalyseur en polymérisation, il convient d'écarter le ligand L du ou des atomes M, de façon à ce que ces derniers puissent jouer leur rôle dans l'activation de la réaction de polymérisation. Le ligand peut être écarté avant la polymérisation et même ne pas être introduit dans le milieu de polymérisation. Il peut cependant être laissé dans le milieu de polymérisation et même être introduit dans le milieu de polymérisation sous forme complexée avec le catalyseur, dès lors que ledit milieu contient un composé "captureur" (scavenger en anglais) capable de se complexer ou de se combiner de toute façon appropriée avec le ligand, de manière à libérer les atomes de métal M de leur complexation et ainsi de faciliter la polymérisation. Le composé captureur doit former une liaison suffisamment forte avec le ligand pour que ce dernier libère le catalyseur. Il est généralement possible de faire intervenir



le ligand dès la synthèse du catalyseur, de sorte que la formation du catalyseur ait lieu sous forme complexée avec le ligand.

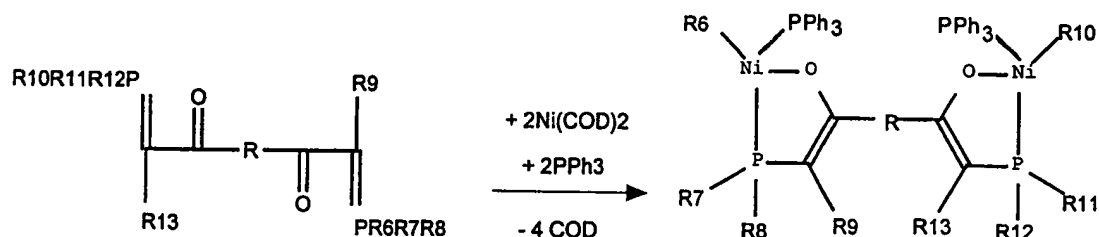
Ainsi, par exemple, dans le cas des catalyseurs bimétalliques répondant à la formule

5



dans laquelle les radicaux R et R<sup>6</sup> à R<sup>13</sup> ont les significations déjà données dans le cadre de la formule (2), lesdits catalyseurs peuvent être réalisés par réaction d'un bis(ceto- $\alpha$ -ylure) sur un composé de nickel (O) en présence de triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>) jouant le rôle de ligand, suivant le schéma réactionnel suivant :

15



COD représentant un radical cis,cis-1,5cyclooctadiène et Ph représentant un radical phényle.

Le catalyseur est donc obtenu par cette synthèse sous forme complexée, chaque molécule de catalyseur étant complexée par deux molécules de triphénylphosphine.

Dans le cadre plus large de la présente demande, on peut généralement utiliser comme ligand un composé choisi parmi les phosphines de formule PR<sup>14</sup> R<sup>15</sup> R<sup>16</sup> dans laquelle R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, pouvant être identiques ou différents peuvent représenter des radicaux alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, ou parmi les oxydes de phosphine, les éthers, esters, nitriles, cétones, amines, la pyridine, les pyridines substituées, les alcools.

Le composé "captureur" peut par exemple être choisi parmi les oxydes d'amine, les hydroperoxydes organiques, le peroxyde d'hydrogène les complexes de métaux des colonnes 8, 9 et 10 du tableau périodique

des éléments selon la nouvelle notation telle que définie dans le Handbook of Chemistry and Physics, 75ème édition, 1994-1995, comme par exemple le bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0), le (tetrakis(éthylène)- $\mu$ -dichlorodirhodium, le bis(éthylène)acétylacétonerhodium (II), le  
5 bis(acétonitrile)palladium (II), le tetracarbonylnickel ou le triéthylènenickel.

Si le catalyseur est introduit dans le milieu de polymérisation sous forme complexée avec un ligand, le composé captureur doit être introduit dans le milieu de polymérisation en quantité suffisante pour libérer le catalyseur du ligand. Généralement, le composé captureur peut être  
10 introduit dans le milieu de polymérisation à raison de 0,1 à 100 moles par mole de métal M apporté par le catalyseur.

Si le milieu de polymérisation ne comprend que la phase aqueuse comme phase liquide, il est préférable que le catalyseur et l'éventuel composé "captureur" soient solubles dans ladite phase aqueuse. Dans ce  
15 cas, il est possible d'introduire dans la phase aqueuse un tiers corps organique favorisant la solubilisation du catalyseur et/ou de l'éventuel composé "captureur" dans ladite phase aqueuse, pour le cas où cela serait nécessaire de façon à obtenir la solubilisation complète du catalyseur et/ou de l'éventuel composé "captureur" dans la phase  
20 aqueuse.

Un tel tiers corps organique est donc soluble dans la phase aqueuse et peut généralement être un alcool comme le méthanol ou une cétone comme l'acétone. Un tel tiers corps peut être introduit dans la phase aqueuse par exemple à raison de 5 à 15 % en poids.

25 Si le catalyseur ne peut pas être entièrement dissous dans la phase aqueuse, il est possible d'ajouter au milieu une phase organique liquide solubilisant suffisamment le catalyseur pour que ce dernier soit entièrement solubilisé dans le milieu de polymérisation, le cas échéant partiellement dans la phase aqueuse et partiellement dans la phase  
30 organique liquide.

Généralement, le catalyseur est entièrement solubilisé dans une phase organique liquide avant la polymérisation.

Il est possible d'introduire une phase organique liquide dans le milieu de polymérisation même si le catalyseur est entièrement  
35 solubilisable dans la phase aqueuse.

La phase organique liquide peut comprendre un solvant organique et/ou une oléfine à polymériser.

Au cours de la polymérisation, le milieu de polymérisation comprend la phase aqueuse liquide, une phase solide constituée par le polymère solide issu de la polymérisation, et comprend également, suivant l'état physique de l'oléfine à polymériser, au moins une autre phase gazeuse et/ou une autre phase liquide. Si une oléfine à polymériser est liquide dans les conditions de température et de pression de la polymérisation, cette oléfine pourra faire partie d'une phase organique liquide distincte de la phase aqueuse liquide. Une telle phase organique liquide peut également comprendre un solvant organique de ladite oléfine.

Les constituants de l'éventuelle phase organique liquide sont suffisamment insolubles dans l'eau pour que, compte tenu de sa quantité mise en jeu, la phase aqueuse contienne toujours plus de 30 % d'eau.

Le solvant organique peut être choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques saturés, alicycliques saturés, aromatiques, comme par exemple l'isobutane, le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, l'isododécane, le cyclohexane le cycloheptane, le méthylcyclohexane, le méthylcycloheptane, le toluène, l'orthoxylène, le paraxylène.

Le solvant organique peut également être choisi parmi les alcools et peut être un monoalcool ou un diol; comprenant par exemple 5 à 20 atomes de carbone.

Le solvant organique peut être un éther comprenant par exemple 3 à 15 atomes de carbone, comme par exemple le tétrahydrofurane ou le dioxane.

Le solvant organique peut être un ester comprenant par exemple de 2 à 15 atomes de carbone, comme par exemple l'acétate d'éthyle ou de butyle ou de vinyle, ou l'acrylate de méthyle.

Pour le cas où le milieu de polymérisation comprend deux phases liquides distinctes, celles-ci peuvent par exemple être en présence de façon à ce que la phase différente de la phase aqueuse représente 1 à 50 % du volume de la phase aqueuse.

La phase aqueuse peut comprendre au moins 40 %, voire au moins 50 %, voire au moins 60 %, voire au moins 70 %, voire au moins 80 % en poids d'eau.

La phase aqueuse peut comprendre sous forme solubilisée un composé organique pouvant être un alcool ou une cétone ou un diol tel qu'un glycol, par exemple l'éthylène glycol, ou tel le propane diol ou le butane diol. Ce composé organique peut avoir pour fonction d'augmenter la solubilité de l'oléfine à polymériser dans la phase aqueuse.

Le catalyseur est généralement solubilisé dans au moins une phase liquide avant polymérisation, à raison de 0,1 micromole à 2 moles par litre, et de préférence de 1 micromole à 0,1 mole par litre.

De préférence, l'éventuel composé capteur est solubilisé au moins partiellement, et, de manière encore préférée, totalement, dans une ou plusieurs phases liquides du milieu de polymérisation. Pour le cas de la présence d'au moins une phase organique liquide, le composé capteur sera suivant sa nature et donc son affinité pour l'une ou l'autre des phases liquides, solubilisé de façon prépondérante dans la phase aqueuse ou de façon prépondérante dans la phase organique liquide.

Le milieu de polymérisation est de préférence agité. L'agitation est de préférence suffisante pour répartir les différentes phases de façon uniforme dans le réacteur.

Au moins un agent dispersant peut être ajouté au milieu de polymérisation. Un tel agent dispersant peut en particulier être utilisé lorsque le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide, auquel cas il aide à la dispersion de ladite phase organique liquide sous forme de gouttelettes entourées par la phase aqueuse continue. Dans ce cas, et pour le cas où le catalyseur a été principalement solubilisé dans la phase organique liquide, la polymérisation se déroule principalement dans les gouttelettes, ces dernières présentant généralement un diamètre moyen compris entre 100  $\mu\text{m}$  et 3 millimètres. Un tel procédé est similaire au procédé dit de "polymérisation radicalaire en suspension" sauf qu'il n'est pas radicalaire.

L'agent dispersant peut être l'un de ceux connus pour avoir cette fonction, comme par exemple un alcool polyvinylique, la méthycellulose, une gélatine, le kaolin, le sulfate de barium, l'hydroxyapatite, le silicate de magnésium, le phosphate tricalcique, ou une combinaison de plusieurs de ces agents dispersants.

L'agent dispersant peut être introduit dans le milieu de polymérisation jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau utilisé et de préférence de 0,01 % à 5 % en poids par rapport au poids d'eau utilisé.

Au moins un agent émulsifiant peut être ajouté au milieu de polymérisation. L'usage d'un tel agent émulsifiant est en particulier recommandé lorsque l'on souhaite que la polymérisation mène à un latex, c'est-à-dire à un ensemble de particules de polymère présentant un diamètre moyen en nombre inférieur à 1 micromètre, lesdites particules

étant dispersées dans la phase aqueuse. Lorsqu'un agent émulsifiant est utilisé, il n'est généralement pas nécessaire que le milieu de polymérisation contienne un agent dispersant.

A titre d'agent émulsifiant, on peut utiliser l'un quelconque des agents tensio-actifs connus qu'ils soient anioniques, non-ioniques ou même cationiques. En particulier, on peut choisir l'agent émulsifiant parmi les anioniques tels que les sels de sodium ou de potassium d'acides gras, notamment le laurate de sodium, le stéarate de sodium, le palmitate de sodium, l'oléate de sodium, les sulfates mixtes de sodium ou de potassium et d'alcool gras, notamment le laurylsulfate de sodium, les sels de sodium ou de potassium d'esters sulfosucciniques, les sels de sodium ou de potassium des acides alkylarylsulfoniques, notamment le dodécylbenzène sulfonate de sodium, et les sels de sodium ou de potassium de monosulfonates de monoglycérides gras, ou encore parmi les tensio-actifs non ioniques tels que les produits de réaction entre l'oxyde d'éthylène et les alkylphénols. On peut bien entendu utiliser des mélanges de tels agents tensio-actifs.

L'agent émulsifiant peut être introduit dans le milieu de polymérisation jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau, et de préférence de 0,01 % à 5 % en poids par rapport au poids d'eau, par exemple de 0,01 % à 3 % en poids par rapport au poids d'eau.

Dans un tel procédé comprenant un agent émulsifiant et pour le cas où il comprend une phase organique liquide, le catalyseur ayant été principalement solubilisé dans ladite phase organique liquide, l'agent émulsifiant étant en quantité supérieure à la concentration micellaire critique, la polymérisation se déroule dans les gouttelettes de phase organique liquide, lesquelles présentent généralement un diamètre moyen compris entre 1  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$ , et dans les micelles lesquelles présentent généralement un diamètre moyen compris entre 1 nanomètre et 100 nanomètres. Un tel procédé est similaire au procédé dit de "polymérisation radicalaire en émulsion" sauf qu'il n'est pas radicalaire. Lorsque dans un tel procédé, on augmente la concentration en agent émulsifiant, on augmente l'importance relative de la polymérisation se déroulant dans les micelles et l'on favorise la formation d'un latex en fin de polymérisation. Dans le cas de la présence d'une phase organique liquide, lorsque la quantité d'agent émulsifiant est telle que toute la phase organique liquide est présente dans les micelles, le procédé est similaire

au procédé dit de "polymérisation radicalaire en microémulsion" sauf que la polymérisation n'est pas radicalaire.

Pour le cas où le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et un agent émulsifiant il est possible d'ajouter au milieu  
5 un co-tensio-actif comme on le fait pour les procédés de polymérisation en miniémulsion. Un tel co-tensio-actif présente généralement une solubilité dans l'eau inférieure à  $1.10^{-3}$  mole par litre à 20°C. Un tel co-tensio-actif peut par exemple être l'hexadécane ou l'alcool cétylique. Il peut être présent jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau et de  
10 préférence le rapport de la masse d'agent émulsifiant sur celle de co-tensio-actif va de 0,5 à 2. La présence de ce co-tensio-actif permet, grâce également à un cisaillement suffisant du milieu, l'obtention de gouttelettes de phase organique liquide inférieures à  $1\text{ }\mu\text{m}$  et favorise la formation d'un latex en fin de polymérisation. Le cisaillement suffisant  
15 peut par exemple être obtenu par ultrasons ou par un homogénéisateur (comme un appareil du type ultraturax ou diax 600 de la société Heidolph), les ultrasons étant préférés. Une fois obtenue la taille caractéristique ( $<1\text{ }\mu\text{m}$ ) des gouttelettes, l'agitation peut être poursuivie avec un cisaillement moins vigoureux, du type des cisaillements utilisés  
20 pour les procédés de polymérisation en suspension.

Pour le cas où un solvant organique a été utilisé, celui-ci peut, si cela est souhaité, être éliminé par évaporation.

Le procédé selon l'invention mène à des particules de polymère dont le diamètre peut aller de 10 nanomètres à 5 millimètres.

25 Pour le cas où la polymérisation comprend un agent émulsifiant, un latex est obtenu. A l'issue de la polymérisation réalisée en présence d'un agent émulsifiant, le latex contient éventuellement des particules ayant tendance à décanter et il peut être souhaité de procéder à une séparation par exemple par filtration de façon à éliminer ces particules ne  
30 faisant pas partie du latex.

Les conditions de polymérisation, à savoir quantité des ingrédients dans le milieu de polymérisation et degré de conversion de monomère en polymère, peuvent être adaptées de façon à ce que le latex présente un taux de solide allant de 0,1 à 50 % en poids.

35 L'oléfine destinée à être polymérisée est introduite sous agitation suffisante du milieu de polymérisation, par exemple une agitation allant de 10 à 10 000 révolutions par minute. L'oléfine peut être introduite sous forme liquide ou gazeuse, suivant son état physique.

La polymérisation peut avoir lieu entre 0 et 300°C et de préférence entre 25 et 200°C, à une pression totale absolue allant de 1 à 200 bars et de préférence de 1 à 100 bars. Si le polymère à former est au moins partiellement cristallin, la polymérisation est généralement effectuée à une température inférieure au point de fusion du polymère à former.

Pour le cas où seul l'éthylène est polymérisé, un homopolyméthylène haute densité est obtenu. La polymérisation de l'éthylène avec au moins une autre oléfine que l'éthylène mène à l'obtention d'un polymère de l'éthylène de plus faible densité que l'homopolyméthylène haute densité précédemment évoqué. Suivant la quantité et la nature du ou des comonomère(s) de l'éthylène il est donc possible d'obtenir un polymère de l'éthylène haute densité (polyéthylène haute densité), ou un polymère de l'éthylène moyenne densité (polyéthylène moyenne densité), voire, à fort taux de comonomère, un polymère de l'éthylène basse densité (polyéthylène basse densité).

Comme cela est d'usage pour les polymères de l'éthylène, on entend par "haute densité" le fait que la densité soit supérieure à 0,940, par moyenne densité le fait que la densité aille de 0,925 à 0,940 et par basse densité le fait que la densité soit inférieure à 0,925.

La polymérisation peut donc mener à un latex d'un polymère d'au moins une oléfine, c'est-à-dire à un polymère comprenant des unités polymérisées d'au moins une oléfine, le cas échéant avec d'autres unités de monomère polymérisé. En particulier, si au moins une oléfine est l'éthylène, un latex d'un polymère de l'éthylène peut être obtenu.

Le procédé selon l'invention peut donc mener à un latex d'un polymère de l'éthylène haute densité ou à un latex d'un polymère de l'éthylène moyenne densité, voire d'un polymère de l'éthylène basse densité.

Dans le cadre de la présente demande, le terme polymère doit être pris dans son sens général, de sorte qu'il recouvre les homopolymères copolymères, interpolymères et mélanges de polymères. Le terme polymérisation doit également être pris dans un sens général équivalent.

L'ensemble des oléfines comprend celui des  $\alpha$ -oléfines. Comme oléfines, on peut citer l'éthylène, le propylène, le cyclopentène, le 1-héxène, le 3-méthyl-1-pentène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1,4-hexadiène, le 1,9-décadiène, le 1-octène, le 1-décène. L'ensemble des oléfines inclut également les composés de formule  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{G}$

dans laquelle n représente un nombre entier allant de 2 à 20, et G représente un radical pouvant être choisi dans la liste suivante : —OH, —CHOHCH<sub>2</sub>OH, —OT, —CF<sub>3</sub>, —COOT, —COOH, —Si(OH)<sub>3</sub>, —Si(OT)<sub>3</sub>, T représentant un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

Le procédé selon l'invention peut être mené en discontinu (batch en anglais), en semi continu ou en continu.

Dans les exemples, on a utilisé les abbréviations suivantes :

Mw : masse moléculaire moyenne en poids,

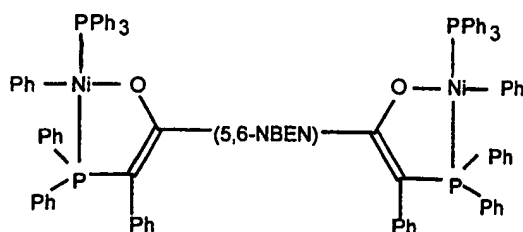
Mn : masse moléculaire moyenne en nombre.

Dans les exemples, les tailles de particules étaient mesurées par fractionnement hydrodynamique sur capillaire ("Column hydrodynamic fractionnement" en anglais) à l'aide d'un appareil CHDF 2000 de la société Matec Applied Sciences.

#### 15 PREPARATION D'UN CATALYSEUR A :

Dans un réacteur en verre double-enveloppe muni d'un système d'agitation mécanique et d'une régulation de température, on introduit sous atmosphère d'azote 120 ml de toluène, puis 10 millimoles de triphénylphosphine, puis 10 millimoles de bis(cis,cis-1,5 cyclooctadiène)nickel (0) et 5 millimoles de exo, endo-2,3-bis[2-phényl-2-(triphénylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo[2,2,1]heptène-5, le réacteur étant maintenu à 0°C. On laisse le réacteur revenir à la température ambiante en 30 min, on laisse sous agitation pendant 18 heures à température ambiante, puis 1 heure à 50°C. Après retour à la température ambiante, on ajoute 150 ml de n-heptane, ce qui se traduit par une précipitation du catalyseur, sous forme complexée par la triphénylphosphine. Ce catalyseur est filtré et lavé par 3 fois 40 ml de n-heptane et séché à la température ambiante sous vide.

Ce catalyseur, exo, endo-[1,1'-bis{1-(diphénylphosphino)-1-phénylméthylène}bicyclo[2,2,1]heptène-2-endiméthylenolato-2,3-O,P;O',P'-bis(triphenylphosphino)diphényldinickel (II), présente la structure développée suivante :

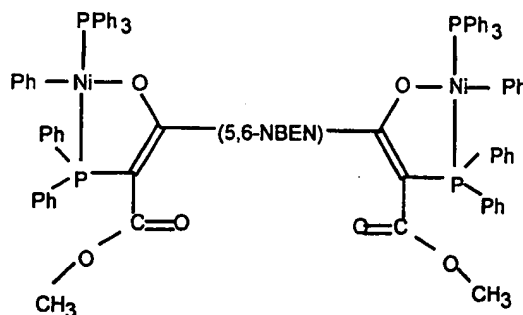




dans laquelle (5,6-NBEN) représente un radical 5,6-bicyclo[2,2,1]heptène-2, et Ph représente un radical phényle.

#### PREPARATION D'UN CATALYSEUR B :

- 5 On procède comme pour la préparation du catalyseur A, sauf que l'on utilise 5 millimoles de exo, endo-2,3-bis[2-méthoxycarbonyl-2-(triphenylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo(2,2,1)heptène-5, à la place des 5 millimoles de exo, endo-2,3-bis[2-phényl-2-(triphenylphosphoranylidène)acétyl]bicyclo[2,2,1]heptène-5. Ce catalyseur, exo, endo-[1,1'-bis{1-(diphénylphosphino)-1-méthoxycarbonylméthylène}bicyclo[2,2,1]heptène-2-endiméthylenolato-2,3-O,P;O',P'-bis(triphenyl-phosphino)diphényldi nickel (II), présente la structure suivante :



15

dans laquelle (5,6-NBEN) représente un radical 5,6 bicyclo[2,2,1]heptène-2, et Ph représente un radical phényle.

#### PREPARATION D'UN CATALYSEUR C :

- Dans un réacteur en verre double-enveloppe muni d'un système d'agitation mécanique et d'une régulation de température, on introduit sous atmosphère d'azote 400 ml de toluène, 10 millimoles de bis(cis,cis-1,5cyclooctadiène)nickel (0) et 10 millimoles de methyl(tricyclo-[3,3,1,1<sup>3,7</sup>]decyltriphenylphosphoranylideno)acétate, le réacteur étant maintenu à 0°C. On laisse le réacteur revenir à la température ambiante en 30 minutes et on laisse sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. La température est ensuite portée à 50°C et on procède à une évaporation sous vide. Le résidu rouge foncé récupéré est dissous dans 100 ml de toluène, et 400 ml d'heptane sont ensuite ajoutés. La température du mélange est abaissée à 0°C et maintenue ainsi pendant 4 heures. Le précipité obtenu, [1-(diphénylphosphino)-2-methoxy]tricyclo-[3,3,1,1<sup>3,7</sup>]decanethylenolato-O,P-(triphenylphosphino)-

30

phenylnickel(II) est filtré puis lavé avec 2 fois 25 ml d'heptane et séché sous vide à température ambiante. On récupère 4.4 g de catalyseur.

### EXEMPLE 1

#### HOMOPOLYMERISATION DE L'ETHYLENE :

5 Dans 45 ml de toluène, on dissout sous agitation et à température ambiante 250 mg de catalyseur A et 650 mg de bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel (0). Cette solution est placée dans un réacteur métallique de 2 500 ml chauffé à 62°C contenant 2 000 ml d'une solution de 3 g/l de dodécylsulfate de sodium (SDS) dans l'eau. Ce  
10 mélange est placé sous agitation à 1 000 révolutions par minute. Après 2 minutes, on introduit de l'éthylène sous forme vapeur de manière à obtenir dans le réacteur une pression totale de 28 bars. Après trois heures de polymérisation à 62°C, la pression dans le réacteur est descendue à 16 bars et le réacteur est ramené à la température ambiante. Après avoir  
15 éliminé l'éthylène restant, le produit de la polymérisation est filtré, et le gâteau restant sur le filtre est lavé à l'eau et séché en étuve vers 80°C pendant 15 heures. Après séchage, on récupère sur le filtre 120 g de polyéthylène qui possède les caractéristiques suivantes :  $M_w = 102\,400$  g/mol,  $M_n = 3\,413$  g/mol. Le filtrat est composé de particules de  
20 polyéthylène en suspension dans l'eau formant un latex. Le taux de solide est 1,2 % en poids, soit 22 g de polyéthylène sous forme de latex. Les particules de polyéthylène du latex présentent un diamètre moyen en nombre de 138 nm.

### EXEMPLE 2

#### 25 HOMOPOLYMERISATION DE L'ETHYLENE :

On procède de la même façon que dans l'exemple 1 sauf que l'on remplace les 250 mg de catalyseur A par 45 mg de catalyseur B, que l'on utilise 200 mg de bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel au lieu de 650 mg que l'on dissout dans 40 ml de toluène au lieu de 45 ml. La  
30 polymérisation est réalisée à 65°C. La pression initiale d'éthylène dans le réacteur est de 36 bars. Après trois heures de polymérisation, elle est descendue à 17 bars. On récupère 156 g de polyéthylène sur le filtre qui possède les caractéristiques suivantes :  $M_w = 26\,150$  g/mol,  $M_n = 1\,560$  g/mol et  $M_w/M_n = 16,8$ . Le filtrat est un latex avec un taux  
35 de solide de 1,2 % en poids, soit 22 g de polyéthylène sous forme de latex.

**EXEMPLE 3**

Dans un tube de Schlenck de 2,5 l, on introduit 2 l d'eau permutée dans laquelle on fait barboter de l'azote pendant 12 h de façon à éliminer l'oxygène. On prélève 200 ml de cette eau que l'on introduit  
5 dans un tube de Schlenck de 300 ml avec 6 g de lauryl sulfate de sodium (SLS) et l'on fait barboter de l'azote pendant 2 h.

Le contenu du deuxième tube de Schlenck est réintroduit dans le premier tube. Le tout est ensuite placé, toujours sous atmosphère d'azote, dans un réacteur métallique de 6 l muni d'une agitation mécanique et  
10 maintenue à 45°C.

Dans un tube de Schlenck de 200 ml, on introduit 160 mg de catalyseur A et 320 mg de bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel, sous forme pulvérulente puis, 50 ml de toluène. Le tout est agité pendant 1 minute à température ambiante puis introduit dans le réacteur métallique.

15 Le réacteur est placé sous 15 bars d'éthylène, l'agitation est maintenue à 750 révolutions par minute et la température portée à 65°C. Une fois cette température atteinte, la vitesse d'agitation est abaissée à 450 révolutions par minute, la pression d'éthylène est amenée à 20 bars et maintenue constante pendant toute la durée de la polymérisation.

20 Après 90 minutes à 20 bars, la température du réacteur est abaissée à 20°C, et on procède à un dégazage lent en 20 minutes.

Le produit de la polymérisation est filtré et le gâteau restant sur le filtre est lavé à l'eau et séché en étuve vers 80°C pendant 15 heures. Après séchage, on récupère sur le filtre 35 g de polyéthylène telle que  
25  $M_w = 26\ 000$  g/mol et  $M_w/M_n = 21,8$ .

Le filtrat est un latex présentant un taux de solide de 3 %. Le polyéthylène du latex est linéaire avec  $M_w = 1\ 600$  g/mol et  $M_w/M_n = 4,5$ .

**EXEMPLE 4**

30 Dans un tube de Schlenck de 2,5 l, on introduit 2 l d'eau permutée dans laquelle on fait barboter de l'azote pendant 12 h. On prélève 200 ml de cette eau que l'on introduit dans un tube de Schlenck de 300 ml avec 6 g de laurylsulfate de sodium (SLS) et l'on fait barboter de l'azote pendant 2 h. On ajoute ensuite 3 ml d'hexadécane. Le contenu  
35 du deuxième tube de Schlenck est réintroduit dans le premier tube.

Dans un tube de Schlenck de 200 ml, on introduit 300 mg de catalyseur A et 600 mg de bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel, sous forme pulvérulente, puis, 50 ml de toluène et l'on agite pendant 1 minute

à température ambiante. Cette solution est additionnée à la phase aqueuse. Le tout est ensuite homogénéisé, toujours sous atmosphère d'azote, au moyen d'un homogénéisateur ultraturax pendant 5 minutes à 1 500 révolutions par minute. La miniémulsion obtenue est introduite  
5 dans un réacteur métallique de 6 l muni d'une agitation mécanique et maintenu à 45°C.

Le réacteur est placé sous 2 bars d'éthylène et sa température est portée à 65°C avec une agitation de 400 révolutions par minute. Lorsque la température a atteint 65°C, la pression d'éthylène est portée à 20 bars  
10 et maintenue constante pendant 90 minutes.

La température est ensuite abaissée à 20°C et le réacteur est dégazé progressivement en 20 minutes. On récupère 45 g de polymère sous la forme d'une dispersion qui sédimente lentement. Le polyéthylène obtenu est linéaire avec  $M_w = 8700$  et  $M_w/M_n = 12.8$ .

#### 15      **EXEMPLE 5**

On procède comme pour l'exemple 4 sauf que l'on utilise 76 mg de catalyseur C au lieu de 300 mg de catalyseur A, 181 mg de bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel au lieu de 600 mg et sauf que le réacteur est maintenu à 50°C au lieu de 45°C lors de l'introduction de la  
20 miniémulsion. Après filtration, on récupère au-dessus du filtre 21,5 g de polyéthylène de  $M_w = 12\,760$  et de  $M_n = 1\,080$ . Un latex est obtenu sous le filtre. Ce latex présente un taux de solide de 0,9 % et contient 9,7 g de polyéthylène présentant un  $M_w$  de 11 680 et un  $M_n$  de 848.

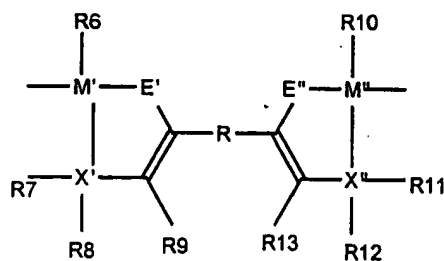
PAGE INTENTIONALLY LEFT BLANK

PÁGINA DEJADA EN BLANCO INTENCIONALMENTE

PAGE LAISSÉE INTENTIONNELLEMENT EN BLANC

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un Latex d'un polymère d'au moins une oléfine comprenant une étape de polymérisation d'au moins une oléfine, le milieu de polymérisation comprenant au cours de la polymérisation une phase solide constituée par le polymère solide issu de la polymérisation, une phase aqueuse liquide continue comprenant plus de 30 % en poids d'eau, et au moins un agent émulsifiant, ladite polymérisation étant effectuée en présence d'un catalyseur comprenant au moins un enchaînement  $E - M - X$  dans lequel E représente un atome d'oxygène ou de soufre, M représente un atome de nickel ou de palladium ou de platine, X représente un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine.
2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le catalyseur présente au moins deux enchaînements  $E - M - X$ .
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les enchaînements  $E - M - X$  sont séparés les uns des autres de façon à ce que le nombre minimal d'atomes entre deux atomes M aille de 6 à 42.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur comprend la structure :



(2)

dans laquelle  $E' - M' - X'$  et  $E'' - M'' - X''$  sont deux enchaînements de type  $E - M - X$ , et dans laquelle les radicaux R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12 et R13, pouvant être identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène, les radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, alkylaryles, arylalkyles, les halogènes, le

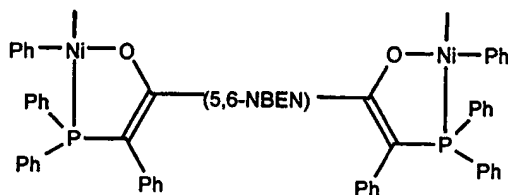
radical hydroxyle, les radicaux alkoxydes,  $\text{—C(O)OR'}$  dans lequel  $\text{R'}$  représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone,  $\text{—SO}_3\text{Y}$  dans lequel Y est choisi parmi Li, Na, K,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NR}''_4^+$  dans lequel  $\text{R}''$  représente un radical hydrocarboné pouvant comprendre de 1 à 15 atomes de carbone, R étant un radical bivalent.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que R est un radical hydrocarboné bivalent comprenant de 2 à 38 atomes de carbone.

6. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que R est un radical 1,1'-ferrocénylène, éventuellement substitué.

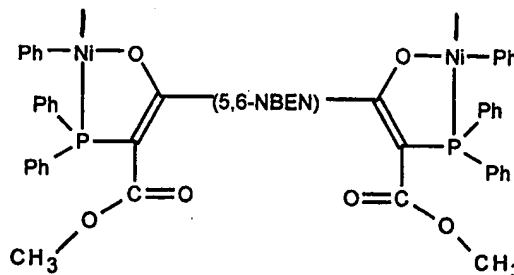
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que E est un atome d'oxygène, M est un atome de nickel et X est un atome de phosphore.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur comprend la structure :



dans laquelle (5,6-NBEN) représente un radical 5,6-bicyclo[2,2,1]heptène-2 et Ph représente un radical phényle.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le catalyseur comprend la structure :



dans laquelle (5,6-NBEN) représente un radical 5,6-bicyclo[2,2,1]heptène-2 et Ph représente un radical phényle.

- 5 **10.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur est mis en œuvre sous forme complexée, chaque valence non attribuée de chaque métal étant comblée par un ligand, ce dernier étant ensuite écarté du catalyseur par un composé captureur pour permettre la polymérisation.
- 10 **11.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le ligand est une phosphine.
- 15 **12.** Procédé selon la revendication 10 ou 11 caractérisé en ce que le composé captureur est le bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiène)nickel (0).
- 13.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide.
- 20 **14.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le catalyseur est entièrement solubilisé dans une phase organique liquide avant la polymérisation.
- 25 **15.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'agent émulsifiant est présent jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau.
- 30 **16.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'agent émulsifiant est présent à raison de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids d'eau.
- 35 **17.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'agent émulsifiant est présent à raison de 0,01 à 3 % en poids par rapport au poids d'eau.
- 18.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu de polymérisation comprend une phase organique



liquide, le catalyseur ayant été principalement solubilisé dans ladite phase organique liquide, l'agent émulsifiant étant en quantité supérieure à la concentration micellaire critique.

- 5 **19.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'agent émulsifiant est en quantité suffisante pour que la polymérisation se déroule essentiellement dans les micelles.
- 10 **20.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le milieu de polymérisation comprend une phase organique liquide et un co-tensio-actif.
- 15 **21.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le co-tensio-actif présente une solubilité dans l'eau inférieure à  $1 \cdot 10^{-3}$  mole par litre à 20°C.
- 22.** Procédé selon la revendication 20 ou 21 caractérisé en ce que le co-tensio-actif est présent jusqu'à 10 % en poids par rapport au poids d'eau.
- 20 **23.** Procédé selon l'une des revendications 20 à 22 caractérisé en ce que le rapport de la masse d'agent émulsifiant sur celle de co-tensio-actif va de 0,5 à 2.
- 25 **24.** Procédé selon l'une des revendications 20 à 23 caractérisé en ce que le milieu subit un cisaillement suffisant pour l'obtention de gouttelettes de phase liquide organique inférieures à 1  $\mu\text{m}$ .
- 30 **25.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le cisaillement suffisant est obtenu par ultrasons.
- 26.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le latex est un polyéthylène haute densité.
- 35 **27.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 25 caractérisé en ce que le latex est un polyéthylène moyenne densité.

- 28.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 26 caractérisé en ce que seule l'éthylène est polymérisée.
- 29.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la phase aqueuse comprend au moins 50 % en poids d'eau.
- 30.** Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la phase aqueuse comprend au moins 80 % en poids d'eau.
- 31.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la polymérisation a lieu entre 25 et 200°C.
- 32.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que au moins une oléfine est l'éthylène.
- 33.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée à une température inférieure au point de fusion du polymère à former, ce dernier étant au moins partiellement cristallin.
- 34.** Latex d'un polymère d'au moins une oléfine.
- 35.** Latex de polyéthylène haute densité.
- 36.** Latex de polyéthylène moyenne densité.
- 37.** Latex de polyéthylène basse densité.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02372

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/18 C08F2/22 C08F4/80 C08F10/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 26, 25 December 1995 (1995-12-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 341060, TOMOV, A. ET AL: "Binuclear nickel-ylide complexes as effective ethylene oligomerization/polymerization catalysts" XP002124281 abstract	1-37
Y	& JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS, vol. 103, no. 2, 1995, page 95 -page 105	1-37
Y	WO 97 17380 A (MINNESOTA MINING & MFG ;BROWN KATHERINE A (US); LAMANNA WILLIAM M) 15 May 1997 (1997-05-15) claims; example 4	1-37
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 1999

Date of mailing of the international search report

12/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02372

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 101 927 A (BAYER AG) 7 March 1984 (1984-03-07) page 8, line 7 - line 28; claims; examples ----	1
X	DE 44 35 404 A (HENKEL KGAA ;PULCRA SA (ES)) 11 April 1996 (1996-04-11) page 3, line 37 - line 41; claims ----	34, 35
X	DE 26 03 510 A (BASF AG) 4 August 1977 (1977-08-04) claims ----	34, 36, 37
A	PANCHENKO V N ET AL: "POLYMERIZATION OF ETHYLENE ON SUPPORTED CATALYSTS BASED ON ORGANIC CHELATE NICKEL COMPLEXES" POLYMER SCIENCE: SERIE A, vol. 37, no. 9, 1 September 1995 (1995-09-01), pages 867-873, XP000540700 page 867 -page 873 ----	1-33
A	EP 0 393 751 A (ENIRICERCH SPA) 24 October 1990 (1990-10-24) claims ----	1-33
A	US 4 711 969 A (BEACH DAVID L ET AL) 8 December 1987 (1987-12-08) cited in the application -----	1-33

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02372

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9717380	A	15-05-1997	US 5942461 A CA 2236817 A EP 0859799 A	24-08-1999 15-05-1997 26-08-1998
EP 0101927	A	07-03-1984	DE 3228865 A DE 3317825 A DE 3321179 A JP 1754801 C JP 4043075 B JP 59046293 A US 4537982 A	09-02-1984 22-11-1984 13-12-1984 23-04-1993 15-07-1992 15-03-1984 27-08-1985
DE 4435404	A	11-04-1996	WO 9610599 A	11-04-1996
DE 2603510	A	04-08-1977	NONE	
EP 0393751	A	24-10-1990	IT 1230061 B CA 2014671 A JP 2296805 A NO 901632 A US 5026675 A	27-09-1991 18-10-1990 07-12-1990 19-10-1990 25-06-1991
US 4711969	A	08-12-1987	CA 1283929 A DE 3781744 A EP 0257232 A ES 2052516 T JP 2525422 B JP 63066133 A	07-05-1991 22-10-1992 02-03-1988 16-07-1994 21-08-1996 24-03-1988

WO 00/20464

PCT/FR99/02372

1

PROCESS FOR THE POLYMERIZATION OF  
OLEFINS IN THE PRESENCE OF WATER

---

The invention relates to a process for the  
5 polymerization of at least one olefin in the presence  
of at least one catalyst comprising at least one E-M-X  
linkage, in which E represents an oxygen or sulfur  
atom, M represents a nickel or palladium or platinum  
atom and X represents a phosphorus, arsenic or antimony  
10 atom, in a medium comprising a continuous liquid phase  
which comprises more than 30% by weight of water. The  
liquid phase comprising more than 30% by weight of  
water is subsequently referred to as the "aqueous  
phase".

15 The polymerization of olefins by Ziegler  
catalysis usually involves highly hydrolyzable, indeed  
even pyrophoric, compounds (catalyst and cocatalysts)  
and it is desirable to be able to employ catalysts  
which are less problematic to handle, transport and  
20 store. Furthermore, there exists a need for  
polymerization processes in water, water being one of  
the easiest compounds to obtain access to and being a  
preferred solvent in numerous applications (coatings or  
adhesives, for example).

25 Nickel catalysts have been disclosed for  
operating in essentially organic media, as in the

following documents: US 4 711 969, US 5 030 606 and BG 60319.

The process according to the invention involves a catalyst comprising at least one nickel or  
5 palladium or platinum atom and involves a high proportion of water.

The process according to the invention responds to the abovementioned problems and leads to a polyolefin with a high productivity in a water-rich  
10 medium. Furthermore, the process according to the invention does not require the use of a cocatalyst capable of activating the metal of the catalyst.

The invention furthermore opens a novel access route to polyolefin latices.

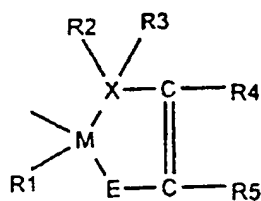
15 In the catalyst to which the invention makes recourse, the E-M-X linkage preferably forms part of a ring comprising five atoms, two of which are carbon atoms bonded to one another via a double bond.

Generally, the metal M is bonded, before its  
20 introduction into the polymerization medium, to a ligand L. This ligand L has in particular the role of stabilizing the structure of the catalyst before it is used and of facilitating the storage and handling thereof. Before or during the polymerization, a  
25 scavenger compound is brought together with the catalyst so as to separate the ligand L from the metal M and to allow the polymerization to take place.

Without the present explanation constituting in any way a limitation on the scope of the present application, it seems that the distancing of the ligand, by allowing the olefin to approach the metal M, plays an important  
 5 role in the catalytic polymerization mechanism.

Thus, in the context of the present application, when a catalyst is represented so that its metal M, which can be Ni, Pd or Pt, comprises a nonattributed valency represented by a dash, as in -M,  
 10 it should be understood that this valency plays the role which has just been explained, namely to be occupied by a ligand L and to be released from the ligand for the polymerization.

The catalyst may comprise only a single atom  
 15 of metal M. Such a catalyst, said to be monometallic, can comprise, for example, the structure represented by the formula (1)



(1)

20

in which the  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  and  $\text{R}^5$  radicals, which can be identical or different, can be chosen from hydrogen, alkyl, cycloalkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl radicals, halogens, the hydroxyl radical, alkoxide

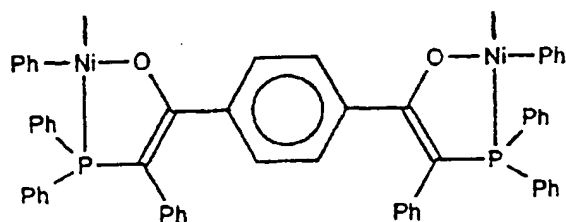


radicals,  $-C(O)OR'$ , in which  $R'$  represents a hydrocarbonaceous radical which can comprise from 1 to 15 carbon atoms, or  $-SO_3Y$ , in which  $Y$  is chosen from Li, Na, K,  $NH_4^+$  or  $NR''_4^+$ , in which  $R''$  represents a hydrocarbonaceous radical which can comprise from 1 to 15 carbon atoms, E, M and X having the meanings given above and it being possible for the nonattributed valency connected to M, represented by a dash in the above formula, to be occupied by a ligand L to facilitate the use of the catalyst, as has already been explained.

The linkage(s) of the E-M-X type of the catalyst can be such that M is a nickel atom, E is an oxygen atom and X is a phosphorus atom.

The catalyst preferably comprises at least two E-M-X linkages.

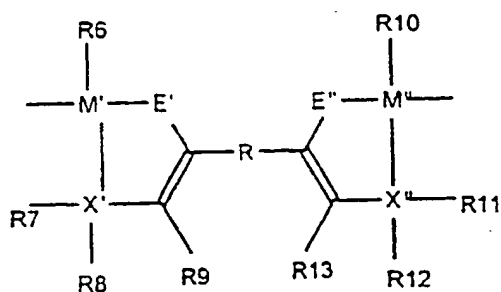
The E-M-X linkages are preferably separated from one another via intermediate atoms bonded to one another via covalent or coordination bonds, the minimum number of atoms between two M atoms preferably ranging from 6 to 42. The term "minimum number of atoms between two M atoms" is understood to mean the minimum number of atoms which is encountered in the molecule of the catalyst when moving from one of the M atoms to the other of the M atoms by following the bonds atom by atom. By way of example, if the catalyst comprises the structure:



in which Ph represents a phenyl radical, the minimum number of atoms between the Ni atoms is 8 (which corresponds to the linkage: -O-C-C-C-C-C-C-O-), as it is not possible to encounter fewer than 8 atoms when moving from the first Ni to the second Ni.

The catalyst may comprise only two M atoms in its structure.

10 The catalyst can, for example, be one of those represented by the following formula (2):

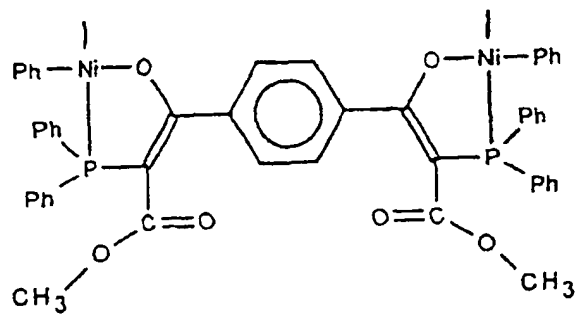
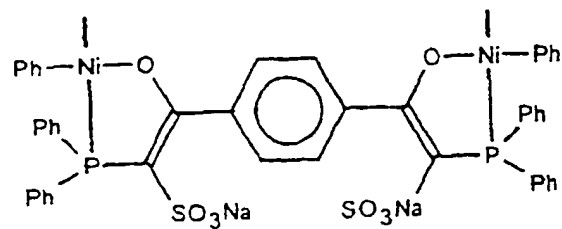
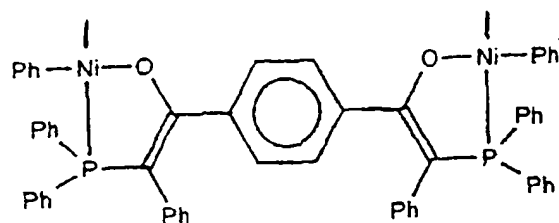
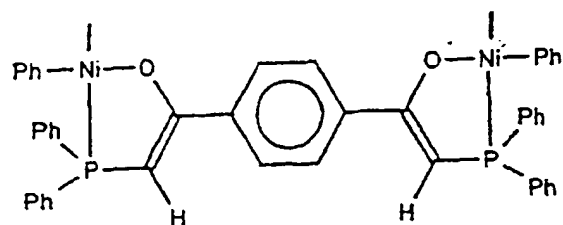


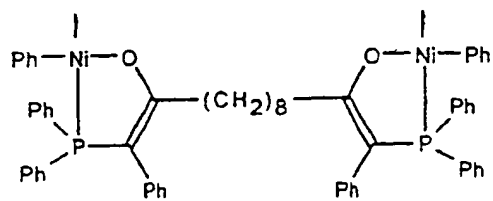
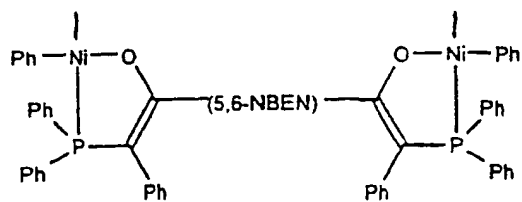
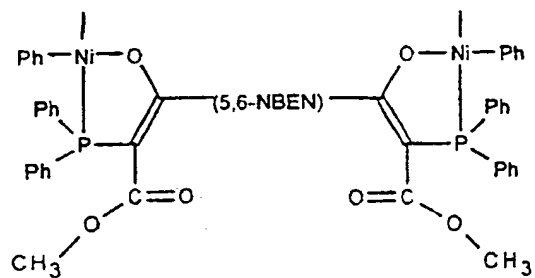
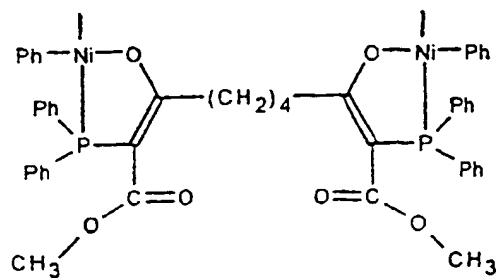
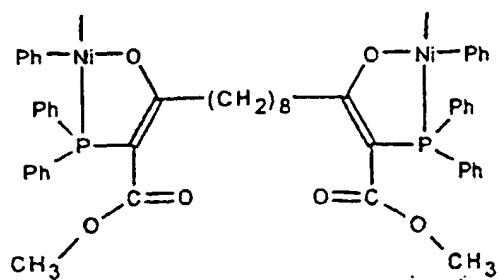
(2)

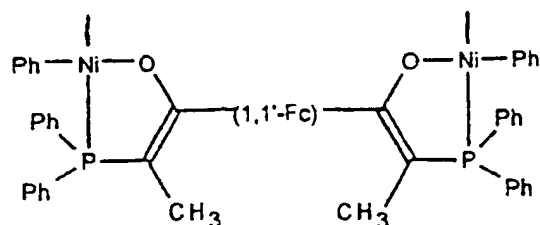
in which the  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  and  $R^{13}$  radicals, which can be identical or different, can be chosen from the same list of radicals as  $R^1$  to  $R^5$  above,  $E'-M'-X'$  and  $E''-M''-X''$  being two linkages of E-M-X type which can be identical or different and R being a bivalent radical.

The R radical can be chosen from bivalent hydrocarbonaceous radicals comprising, for example, 2 to 38 carbon atoms, such as alkylene, alkenylene, arylene, cycloalkylene, bicycloalkylene or alkylarylene radicals. The R radical can also be a 1,1'-ferrocenylene radical which can be substituted, for example by one or two monovalent radicals such as  $-C(O)OR'$  or  $-SO_3Y$ , R and Y having the meanings already given.

By way of examples, the catalyst can be one of those comprising the structures hereinbelow:







in which Ph represents a phenyl radical,  $-(5,6\text{-NBEN})-$  represents a 5,6-bicyclo[2,2,1]hept-2-ene radical, that is to say which can be represented by:

5



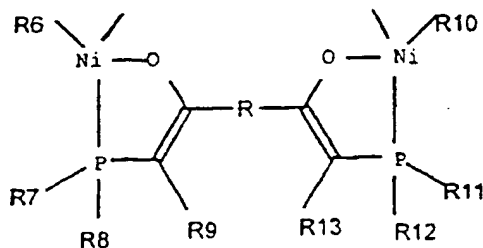
and  $-(1,1'\text{-Fc})-$  represents a 1,1'-ferrocenylene radical.

In order to achieve better preservation of the integrity and thus of the effectiveness of the catalyst during its storage before use in polymerization, it is advisable to complex the atoms of metal M with a ligand L, so as to protect said M atoms by steric hindrance. Such protection is recommended in order to minimize the risks of reduction of the M atom, which can be reflected by a fall in or a loss of activity of the catalyst.

When the catalyst is used in polymerization, it is advisable to separate the ligand L from the M atom or atoms so that the latter can play their role in the activation of the polymerization reaction. The

ligand can be separated before the polymerization and may even not be introduced into the polymerization medium. However, it may be left in the polymerization medium and may be even be introduced into the polymerization medium in the form complexed with the catalyst, provided that said medium comprises a scavenger compound capable of complexing of or combining in any appropriate fashion with the ligand so as to release the atoms of metal M from their complexing and thus to facilitate the polymerization. The scavenger compound must form a bond with the ligand which is sufficiently strong for the ligand to release the catalyst. It is generally possible to make use of the ligand from the synthesis of the catalyst, so that the formation of the catalyst takes place in the form complexed with the ligand.

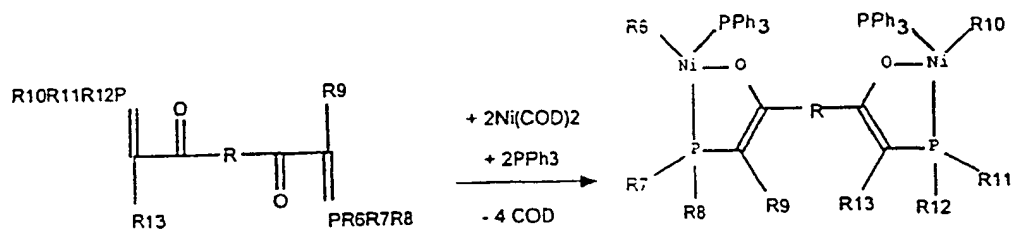
Thus, for example, in the case of the bimetallic catalyst corresponding to the formula



20

in which the R and R<sup>6</sup> to R<sup>13</sup> radicals have the meanings already given in the context of the formula (2), said catalysts can be prepared by reaction of a bis(α-ketoylide) with a nickel(0) compound in the

presence of triphenylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ), which acts as ligand, according to the following reaction scheme:



- 5 COD representing a *cis,cis*-1,5-cyclooctadiene radical and Ph representing a phenyl radical.

The catalyst is thus obtained by this synthesis in the complexed form, each catalyst molecule being complexed by two triphenylphosphine molecules.

- 10 In the broader context of the present application, use may generally be made, as ligand, of a compound chosen from phosphines of formula  $\text{PR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ , in which  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$  and  $\text{R}^{16}$ , which can be identical or different, can represent alkyl, aryl, alkylaryl or  
 15 arylalkyl radicals, or from phosphine oxides, ethers, esters, nitriles, ketones, amines, pyridine, substituted pyridines or alcohols.

- The scavenger compound can, for example, be chosen from amine oxides, organic hydroperoxides,  
 20 hydrogen peroxide or complexes of metals from Columns 8, 9 and 10 of the Periodic Table of the Elements according to the new notation as defined in the Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition, 1994-1995, such as, for example, bis(1,5-cyclooctadiene)-



nickel(0), (tetrakis(ethylene)- $\mu$ -dichlorodirhodium, bis(ethylene)acetylacetonerrhodium(I), bis(acetonitrile)palladium(II), tetracarbonylnickel or triethylenenickel.

5            If the catalyst is introduced into the polymerization medium in the form complexed with a ligand, the scavenger compound must be introduced into the polymerization medium in an amount sufficient to release the catalyst from the ligand. Generally, the  
10 scavenger compound can be introduced into the polymerization medium in a proportion of 0.1 to 100 mol per mole of metal M contributed by the catalyst.

          If the polymerization medium comprises only the aqueous phase as liquid phase, it is preferable for  
15 the catalyst and the optional scavenger compound to be soluble in said aqueous phase. In this case, it is possible to introduce, into the aqueous phase, a third organic substance which promotes the dissolution of the catalyst and/or of the optional scavenger compound in  
20 said aqueous phase for the case where this will be necessary so as to obtain complete dissolution of the catalyst and/or of the optional scavenger compound in the aqueous phase.

          Such a third organic substance is thus  
25 soluble in the aqueous phase and can generally be an alcohol, such as methanol, or a ketone, such as acetone. Such a third substance can be introduced into

the aqueous phase in a proportion, for example, of 5 to 15% by weight.

If the catalyst cannot be completely dissolved in the aqueous phase, it is possible to add, to the medium, a liquid organic phase which dissolves the catalyst enough for the latter to be completely dissolved in the polymerization medium, if appropriate partially in the aqueous phase and partially in the liquid organic phase.

Generally, the catalyst is completely dissolved in a liquid organic phase before the polymerization.

It is possible to introduce a liquid organic phase into the polymerization medium even if the catalyst is able to be completely dissolved in the aqueous phase.

The liquid organic phase can comprise an organic solvent and/or an olefin to be polymerized.

During the polymerization, the polymerization medium comprises the liquid aqueous phase and a solid phase composed of the solid polymer resulting from the polymerization and also comprises, according to the physical state of the olefin to be polymerized, at least one other gas phase and/or one other liquid phase. If an olefin to be polymerized is liquid under the temperature and pressure conditions of the polymerization, this olefin can form part of a liquid

organic phase separate from the liquid aqueous phase. Such a liquid organic phase can also comprise an organic solvent for said olefin.

The constituents of the optional liquid  
5 organic phase are sufficiently insoluble in water for, in view of its amount involved, the aqueous phase always to comprise more than 30% of water.

The organic solvent can be chosen from saturated aliphatic, saturated alicyclic or aromatic  
10 hydrocarbons, such as, for example, isobutane, butane, pentane, hexane, heptane, isododecane, cyclohexane, cycloheptane, methylcyclohexane, methylcycloheptane, toluene, ortho-xylene or para-xylene.

The organic solvent can also be chosen from  
15 alcohols and can be a monoalcohol or a diol comprising, for example, 5 to 20 carbon atoms.

The organic solvent can be an ether comprising, for example, 3 to 15 carbon atoms, such as, for example, tetrahydrofuran or dioxane.

20 The organic solvent can be an ester comprising, for example, from 2 to 15 carbon atoms, such as, for example, ethyl or butyl or vinyl acetate or methyl acrylate.

For the case where the polymerization medium  
25 comprises two separate liquid phases, these can, for example, be present so that the phase other than the

aqueous phase represents 1 to 50% of the volume of the aqueous phase.

The aqueous phase can comprise at least 40%, indeed even at least 50%, indeed even at least 60%,  
5 indeed even at least 70%, indeed even at least 80%, by weight of water.

The aqueous phase can comprise, in the dissolved form, an organic compound which can be an alcohol or a ketone or a diol, such as a glycol, for  
10 example ethylene glycol, or such as propanediol or butanediol. This organic compound can have the role of increasing the solubility in the aqueous phase of the olefin to be polymerized.

The catalyst is generally dissolved in at  
15 least one liquid phase before polymerization in a proportion of 0.1 micromol to 2 mol per liter and preferably of 1 micromol to 0.1 mol per liter.

Preferably, the optional scavenger compound is at least partially, and more preferably completely,  
20 dissolved in one or more liquid phases of the polymerization medium. In the case of the presence of at least one liquid organic phase, the scavenger compound will be, according to its nature and thus its affinity for one or other of the liquid phases,  
25 predominantly dissolved in the aqueous phase or predominantly dissolved in the liquid organic phase.

The polymerization medium is preferably

stirred. The stirring is preferably sufficient to distribute the various phases uniformly in the reactor.

At least one dispersing agent can be added to the polymerization medium. Such a dispersing agent can  
5 in particular be used when the polymerization medium comprises a liquid organic phase, in which case it helps in the dispersion of said liquid organic phase in the form of droplets surrounded by the continuous aqueous phase. In this case, and in the case where the  
10 catalyst has been mainly dissolved in the liquid organic phase, the polymerization will mainly take place in the droplets, the latter generally exhibiting a mean diameter of between 100  $\mu\text{m}$  and 3 millimeters. Such a process is similar to the process referred to as  
15 "radical suspension polymerization", except that it does involve radicals.

The dispersing agent can be one of those known for having this function, such as, for example, a polyvinyl alcohol, methycellulose, a gelatin, kaolin,  
20 bariumsulfate, hydroxyapatite, magnesium silicate, tricalcium phosphate or a combination of several of these dispersing agents.

The dispersing agent can be introduced into the polymerization medium up to 10% by weight with  
25 respect to the weight of water used and preferably of 0.01% to 5% by weight with respect to the weight of water used.

At least one emulsifying agent can be added to the polymerization medium. The use of such an emulsifying agent is particularly recommended when it is desired for the polymerization to result in a latex, that is to say in an assembly of polymer particles exhibiting a mean diameter by number of less than 1 micrometer, said particles being dispersed in the aqueous phase. When an emulsifying agent is used, it is generally unnecessary for the polymerization medium to  
10 comprise a dispersing agent.

Use may be made, as emulsifying agent, of any one of the known surface-active agents, whether anionic, nonionic or even cationic. In particular, the emulsifying agent can be chosen from anionic surface-  
15 active agents, such as the sodium or potassium salts of fatty acids, in particular sodium laurate, sodium stearate, sodium palmitate or sodium oleate, the mixed sulfates of sodium or of potassium and of fatty alcohol, in particular sodium lauryl sulfate, the  
20 sodium or potassium salts of sulfosuccinic esters, the sodium or potassium salts of alkylarylsulfonic acids, in particular sodium dodecylbenzenesulfonate, and the sodium or potassium salts of monosulfonates of fatty monoglycerides, or from nonionic surfactants, such as  
25 the reaction products of ethylene oxide with alkylphenols. Mixtures of such surface-active agents can, of course, be used.

The emulsifying agent can be introduced into the polymerization medium up to 10% by weight with respect to the weight of water and preferably of 0.01% to 5% by weight with respect to the weight of water, 5 for example of 0.01% to 3% by weight with respect to the weight of water.

In such a process comprising an emulsifying agent and in the case where it comprises a liquid organic phase, the catalyst having been mainly 10 dissolved in said liquid organic phase and the emulsifying agent being in an amount greater than the critical micelle concentration, the polymerization takes place in the droplets of liquid organic phase, which droplets generally exhibit a mean diameter of 15 between 1  $\mu\text{m}$  and 1 000  $\mu\text{m}$ , and in the micelles, which micelles generally exhibit a mean diameter of between 1 nanometer and 100 nanometers. Such a process is similar to the process referred to as "radical emulsion polymerization", except that it does not involve 20 radicals. When, in such a process, the concentration of emulsifying agent is increased, the relative importance of the polymerization which takes place in the micelles is increased and the formation of a latex at the end of the polymerization is promoted. In the case of the 25 presence of a liquid organic phase, when the amount of emulsifying agent is such that all the liquid organic phase is present in the micelles, the process is

similar to the process referred to as "radical microemulsion polymerization", except that the polymerization does not involve radicals.

For the case where the polymerization medium comprises a liquid organic phase and an emulsifying agent, it is possible to add a cosurfactant to the medium, as is done for miniemulsion polymerization processes. Such a cosurfactant generally exhibits a solubility in water of less than  $1 \times 10^{-3}$  mol per liter at 20°C. Such a cosurfactant can, for example, be hexadecane or cethyl alcohol. It can be present up to 10% by weight with respect to the weight of water and preferably the ratio of the mass of emulsifying agent to that of cosurfactant ranges from 0.5 to 2. The presence of this cosurfactant makes it possible, by virtue also of sufficient shearing of the medium, to obtain droplets of liquid organic phase of less than 1  $\mu\text{m}$  and promotes the formation of a latex at the end of the polymerization. Sufficient shearing can be obtained, for example, by ultrasound or by a homogenizer (such as a device of the Ultra-Turrax type or Diapix 600 type from Heidolph), ultrasound being preferred. Once the characteristic size ( $< 1 \mu\text{m}$ ) of the droplets is obtained, stirring can be continued with less vigorous shearing, of the type of the shearing used for suspension polymerization processes.

In the case where an organic solvent has been



used, the latter can, if desired, be removed by evaporation.

The process according to the invention results in polymer particles with a diameter which can  
5 range from 10 nanometers to 5 millimeters.

In the case where the polymerization comprises an emulsifying agent, a latex is obtained. On conclusion of the polymerization carried out in the presence of an emulsifying agent, the latex may  
10 comprise particles which have a tendency to separate by settling and it may be desired to carry out a separation, for example by filtration, so as to remove these particles, which do not form part of the latex.

The polymerization conditions, namely amount  
15 of the ingredients in the polymerization medium and degree of conversion of monomer to polymer, can be adjusted so that the latex exhibits a solids content ranging from 0.1 to 50% by weight.

The olefin intended to be polymerized is  
20 introduced with sufficient stirring of the polymerization medium, for example stirring ranging from 10 to 10 000 revolutions per minute. The olefin can be introduced in the liquid or gaseous form, according to its physical state.

25 The polymerization can take place between 0 and 300°C and preferably between 25 and 200°C, at a total absolute pressure ranging from 1 to 200 bar and

preferably from 1 to 100 bar. If the polymer to be formed is at least partially crystalline, the polymerization is generally carried out at a temperature below the melting point of the polymer to be formed.

In the case where only ethylene is polymerized, a high-density homopolyethylene is obtained. The polymerization of ethylene with at least one other olefin than ethylene leads to the production of an ethylene polymer with a lower density than the high-density homopolyethylene mentioned above. Depending upon the amount and the nature of the comonomer(s) of the ethylene, it is thus possible to obtain a high-density ethylene polymer (high-density polyethylene) or a medium-density ethylene polymer (medium-density polyethylene), indeed even, at a high content of comonomer, a low-density ethylene polymer (low-density polyethylene).

As is the practice for ethylene polymers, the term "high-density" is understood to mean the fact that the relative density is greater than 0.940, the term "medium-density" is understood to mean the fact that the relative density ranges from 0.925 to 0.940 and the term "low-density" is understood to mean the fact that the relative density is less than 0.925.

The polymerization can thus result in a latex of a polymer of at least one olefin, that is to say in

a polymer comprising polymerized units of at least one olefin, if appropriate with other units of polymerized monomer. In particular, if at least one olefin is ethylene, a latex of an ethylene polymer can be  
5 obtained.

The process according to the invention can thus result in a latex of a high-density ethylene polymer or in a latex of a medium-density ethylene polymer, indeed even of a low-density ethylene polymer.

10 In the context of the present application, the term "polymer" must be taken in its general sense, so that it covers homopolymers, copolymers, interpolymers and blends of polymers. The term "polymerization" must also be taken in an equivalent  
15 general sense.

The group of the olefins comprises that of the  $\alpha$ -olefins. Mention may be made, as olefins, of ethylene, propylene, cyclopentene, 1-hexene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1,4-hexadiene,  
20 1,9-decadiene, 1-octene or 1-decene. The group of the olefins also includes the compounds of formula  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{G}$  in which  $n$  represents an integer ranging from 2 to 20 and  $G$  represents a radical which can be chosen from the following list:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{OT}$ ,  
25  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{COOT}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{Si}(\text{OH})_3$  or  $-\text{Si}(\text{OT})_3$ ,  $T$  representing a hydrocarbonaceous radical comprising from 1 to 20 carbon atoms.

The process according to the invention can be carried out batchwise, semicontinuously or continuously.

In the examples, the following abbreviations  
5 were used:

Mw: weight-average molecular mass,

Mn: number-average molecular mass.

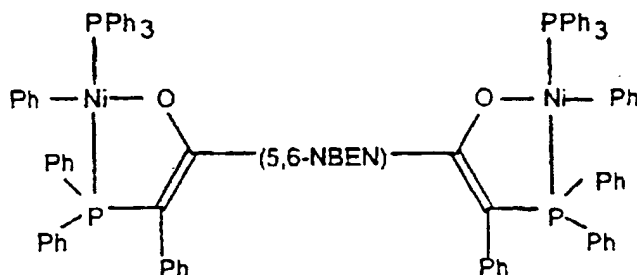
In the examples, the sizes of particles were measured by column hydrodynamic fractionation using a  
10 CHDF 2000 device from Matec Applied Sciences.

#### **PREPARATION OF A CATALYST A:**

120 ml of toluene, then 10 millimol of triphenylphosphine, then 10 millimol of bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiene)nickel(0) and 5 millimol of  
15 exo,endo-2,3-bis[2-phenyl-2-(triphenylphosphoranylidene)acetyl]bicyclo[2,2,1]hept-5-ene are introduced under a nitrogen atmosphere into a jacketed glass reactor equipped with a mechanical stirring system and with a temperature control, the reactor  
20 being maintained at 0°C. The reactor is allowed to return to ambient temperature over 30 min and is left stirring for 18 hours at ambient temperature and then for 1 hour at 50°C. After returning to ambient temperature, 150 ml of n-heptane are added, which is  
25 reflected by precipitation of the catalyst in the form complexed by triphenylphosphine. This catalyst is filtered off and washed with 3 times 40 ml of n-heptane

and dried at ambient temperature under vacuum.

This catalyst, *exo,endo*-  
 [1,1'-bis{1-(diphenylphosphino)-1-phenylmethylene}-  
 bicyclo[2,2,1]hept-2-eneendimethylenolato-  
 5 2,3-O,P;O',P'-bis(triphenylphosphino)diphenyl-  
 dinickel(II), exhibits the following expanded  
 structure:



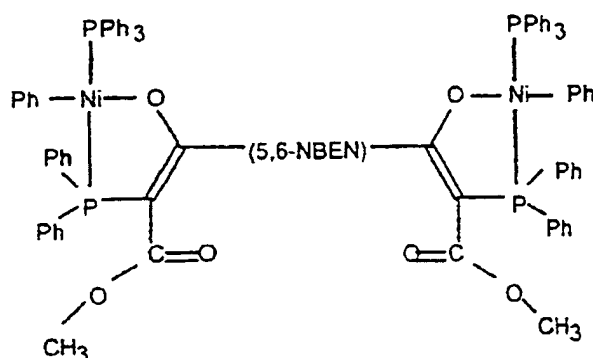
10

in which (5,6-NBEN) represents a  
 5,6-bicyclo[2,2,1]hept-2-ene radical and pH represents  
 a phenyl radical.

#### PREPARATION OF A CATALYST B:

15 The preparation is carried out as for the  
 preparation of the catalyst A, except that 5 millimol  
 of *exo,endo*-2,3-bis[2-metoxycarbonyl-2-(triphenyl-  
 phosphoranylidene)acetyl]bicyclo(2,2,1)hept-5-ene are  
 used instead of the 5 millimol of *exo,endo*-2,3-bis-  
 20 [2-phenyl-2-(triphenylphosphoranylidene)acetyl]-  
 bicyclo[2,2,1]hept-5-ene. This catalyst, *exo,endo*-  
 [1,1'-bis{1-(diphenylphosphino)-1-methoxycarbonyl-  
 methylene}bicyclo[2,2,1]hept-2-eneendimethylenolato-

2,3-O,P;O',P'-bis(triphenylphosphino)diphenyl-  
dinickel(II), exhibits the following expanded  
structure:



5

in which (5,6-NBEN) represents a  
5,6-bicyclo[2,2,1]hept-2-ene radical and Ph represents  
a phenyl radical.

10

#### PREPARATION OF A CATALYST C:

400 ml of toluene, 10 millimol of  
bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiene)nickel(0) and  
10 millimol of methyl (tricyclo[3,3,1,1<sup>3,7</sup>]decyl-  
triphenylphosphoranylidene)acetate are introduced under  
15 a nitrogen atmosphere into a jacketed glass reactor  
equipped with a mechanical stirring system and with a  
temperature control, the reactor being maintained at  
0°C. The reactor is allowed to return to ambient  
temperature over 30 minutes and is left stirring for  
20 24 hours at ambient temperature. The temperature is  
subsequently brought to 50°C and evaporation is carried  
out under vacuum. The dark red residue recovered is

dissolved in 100 ml of toluene, and 400 ml of heptane are subsequently added. The temperature of the mixture is lowered to 0°C and maintained thus for 4 hours. The precipitate obtained, [1-(diphenylphosphino)-  
 5 2-methoxy]tricyclo[3,3,1,1<sup>3,7</sup>]decanethylenolato-O,P-(triphenylphosphino)phenylnickel(II), is filtered off, then washed with 2 times 25 ml of heptane and dried under vacuum at ambient temperature. 4.4 g of catalyst are recovered.

10

**EXAMPLE 1****HOMOPOLYMERIZATION OF ETHYLENE:**

250 mg of catalyst A and 650 mg of bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiene)nickel(0) are dissolved, with stirring and at ambient temperature, in 45 ml of  
 15 toluene. This solution is placed in a 2 500 ml metal reactor heated at 62°C comprising 2 000 ml of a 3 g/l solution of sodium dodecyl sulfate (SDS) in water. This mixture is stirred at 1 000 revolutions per minute. After 2 minutes, ethylene is introduced in the vapor  
 20 form so as to obtain, in the reactor, a total pressure of 28 bar. After polymerizing for three hours at 62°C, the pressure in the reactor has fallen to 16 bar and the reactor is brought back to ambient temperature. After having removed the remaining ethylene, the  
 25 polymerization product is filtered off and the cake remaining on the filter is washed with water and dried in an oven at approximately 80°C for 15 hours. After

drying, 120 g of polyethylene are recovered on the filter, which polyethylene has the following characteristics:  $M_w = 102\,400$  g/mol,  $M_n = 3\,413$  g/mol. The filtrate is composed of polyethylene particles in suspension in water, forming a latex. The solids content is 1.2% by weight, i.e. 22 g of polyethylene in the latex form. The polyethylene particles of the latex exhibit a mean diameter by number of 138 nm.

#### EXAMPLE 2

##### 10 HOMOPOLYMERIZATION OF ETHYLENE:

The polymerization is carried out in the same way as in example 1, except that the 250 mg of catalyst A are replaced by 45 mg of catalyst B, that 200 mg of bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiene)nickel are used in place of 650 mg, and that dissolution is carried out in 40 ml of toluene in place of 45 ml. The polymerization is carried out at 65°C. The initial ethylene pressure in the reactor is 36 bar. After polymerizing for three hours, it has fallen to 17 bar. 156 g of polyethylene are recovered on the filter, which polyethylene has the following characteristics:  $M_w = 26\,150$  g/mol,  $M_n = 1\,560$  g/mol and  $M_w/M_n = 16.8$ . The filtrate is a latex with a solids content of 1.2% by weight, i.e. 22 g of polyethylene in the latex form.

#### 25 EXAMPLE 3

2 l of deionized water are introduced into a 2.5 l Schlenck tube and are sparged with nitrogen for



12 h, so as to remove the oxygen. 200 ml of this water are withdrawn, are introduced into a 300 ml Schlenck tube with 6 g of sodium lauryl sulfate (SLS) and are sparged with nitrogen for 2 h.

5           The contents of the second Schlenck tube are reintroduced into the first tube. The entire mixture is then placed, still under a nitrogen atmosphere, in a 6 l metal reactor equipped with a mechanical stirrer which is maintained at 45°C.

10           160 mg of catalyst A and 320 mg of bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiene)nickel, in the pulverulent form, are introduced into a 200 ml Schlenck tube, followed by 50 ml of toluene. The entire mixture is stirred for 1 minute at ambient temperature and then  
15 introduced into the metal reactor.

          The reactor is placed under 15 bar of ethylene, stirring is maintained at 750 revolutions per minute and the temperature is brought to 65°C. Once this temperature is reached, the stirring speed is  
20 lowered to 450 revolutions per minute and the ethylene pressure is brought to 20 bar and kept constant throughout the duration of the polymerization.

          After 90 minutes at 20 bar, the temperature of the reactor is lowered to 20°C and slow degassing is  
25 carried out over 20 minutes.

          The polymerization product is filtered off and the cake remaining on the filter is washed with

water and dried in an oven at approximately 80°C for 15 hours. After drying, 35 g of polyethylene are recovered on the filter, the polyethylene being such that  $M_w = 26\,000$  g/mol and  $M_w/M_n = 21.8$ .

- 5           The filtrate is a latex exhibiting a solids content of 3%. The polyethylene of the latex is linear, with  $M_w = 1\,600$  g/mol and  $M_w/M_n = 4.5$ .

#### EXAMPLE 4

- 2 l of deionized water are introduced into a  
10 2.5 l Schlenck tube and are sparged with nitrogen for 12 h. 200 ml of this water are withdrawn, are introduced into a 300 ml Schlenck tube with 6 g of sodium lauryl sulfate (SLS) and are sparged with nitrogen for 2 h. 3 ml of hexadecane are subsequently  
15 added. The contents of the second Schlenck tube are reintroduced into the first tube.

- 300 mg of catalyst A and 600 mg of bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiene)nickel, in the pulverulent form, are introduced into a 200 ml Schlenck  
20 tube, followed by 50 ml of toluene, and stirring is carried out for 1 minute at ambient temperature. This solution is added to the aqueous phase. The entire mixture is subsequently homogenized, still under a nitrogen atmosphere, by means of an Ultra-Turrax  
25 homogenizer for 5 minutes at 1 500 revolutions per minute. The miniemulsion obtained is introduced into a 6 l metal reactor equipped with a mechanical stirrer

which is maintained at 45°C.

The reactor is placed under 2 bar of ethylene and its temperature is brought to 65°C with stirring at 400 revolutions per minute. When the temperature has  
5 reached 65°C, the ethylene pressure is brought to 20 bar and kept constant for 90 minutes.

The temperature is subsequently lowered to 20°C and the reactor is gradually degassed for 20 minutes. 45 g of polymer are recovered in the form  
10 of a dispersion, which slowly deposits sediment. The polyethylene obtained is linear, with  $M_w = 8\ 700$  and  $M_w/M_n = 12.8$ .

#### EXAMPLE 5

The polymerization is carried out as for  
15 example 4, except that 76 mg of catalyst C are used in place of 300 mg of catalyst A and 181 mg of bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiene)nickel are used in place of 600 mg and except that the reactor is maintained at 50°C in place of 45°C during the introduction of the  
20 miniemulsion. After filtration, 21.5 g of polyethylene, with  $M_w = 12\ 760$  and  $M_n = 1\ 080$ , are recovered above the filter. A latex is obtained under the filter. This latex exhibits a solids content of 0.9% and comprises 9.7 g of polyethylene, which polyethylene exhibits an  
25  $M_w$  of 11 680 and an  $M_n$  of 848.

PAGE INTENTIONALLY LEFT BLANK

**CLAIMS**  

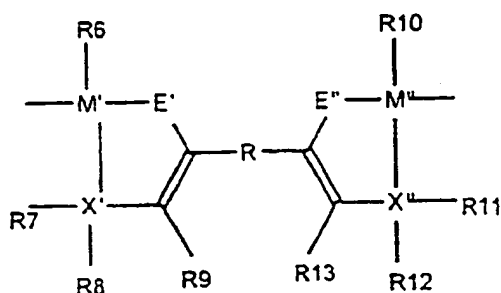
---

1. A process for the preparation of a latex  
of a polymer of at least one olefin comprising a stage  
5 of polymerization of at least one olefin, the  
polymerization medium comprising, during the  
polymerization, a solid phase composed of the solid  
polymer resulting from the polymerization, a continuous  
liquid aqueous phase comprising more than 30% by weight  
10 of water, and at least one emulsifying agent, said  
polymerization being carried out in the presence of a  
catalyst comprising at least one E-M-X linkage in which  
E represents an oxygen or sulfur atom, M represents a  
nickel or palladium or platinum atom and X represents a  
15 phosphorus, arsenic or antimony atom.

2. The process as claimed in the preceding  
claim, characterized in that the catalyst exhibits at  
least two E-M-X linkages.

3. The process as claimed in claim 2,  
20 characterized in that the E-M-X linkages are separated  
from one another so that the minimum number of atoms  
between two M atoms ranges from 6 to 42.

4. The process as claimed in one of the  
preceding claims, characterized in that the catalyst  
25 comprises the structure:



(2)

in which  $E'-M'-X'$  and  $E''-M''-X''$  are two linkages of  $E-M-X$  type and in which the  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  and  $R_{13}$  radicals, which can be identical or different, are chosen from hydrogen, alkyl, cycloalkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl radicals, halogens, the hydroxyl radical, alkoxide radicals,  $-C(O)OR'$ , in which  $R'$  represents a hydrocarbonaceous radical which can

comprise from 1 to 15 carbon atoms, or  $-SO_3Y$ , in which  $Y$  is chosen from  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $NH_4^+$  or  $NR''_4^+$ , in which  $R''$  represents a hydrocarbonaceous radical which can

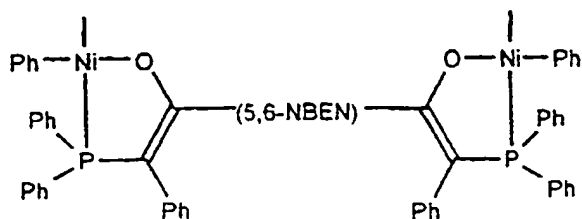
comprise from 1 to 15 carbon atoms,  $R$  being a bivalent radical.

5. The process as claimed in claim 4, characterized in that  $R$  is a bivalent hydrocarbonaceous radical comprising from 2 to 38 carbon atoms.

6. The process as claimed in claim 4, characterized in that  $R$  is an optionally substituted 1,1'-ferrocenylene radical.

7. The process as claimed in one of the preceding claims, characterized in that  $E$  is an oxygen atom,  $M$  is a nickel atom and  $X$  is a phosphorus atom.

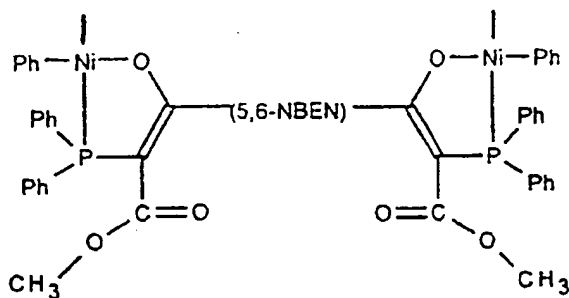
8. The process as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the catalyst comprises the structure:



5

in which (5,6-NBEN) represents a 5,6-bicyclo[2,2,1]hept-2-ene radical and Ph represents a phenyl radical.

10 9. The process as claimed in one of claims 1 to 7, characterized in that the catalyst comprises the structure:



15

in which (5,6-NBEN) represents a 5,6-bicyclo[2,2,1]hept-2-ene radical and Ph represents a phenyl radical.

10. The process as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the catalyst is

20

employed in the complexed form, each nonattributed valency of each metal being occupied by a ligand, the latter subsequently being separated from the catalyst by a scavenger compound to make possible the  
5 polymerization.

11. The process as claimed in the preceding claim, characterized in that the ligand is a phosphine.

12. The process as claimed in claim 10 or 11, characterized in that the scavenger compound is  
10 bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiene)nickel(0).

13. The process as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the polymerization medium comprises a liquid organic phase.

14. The process as claimed in the preceding  
15 claim, characterized in that the catalyst is entirely dissolved in a liquid organic phase before the polymerization.

15. The process as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the emulsifying  
20 agent is present up to 10% by weight with respect to the weight of water.

16. The process as claimed in the preceding claim, characterized in that the emulsifying agent is present in a proportion of 0.01 to 5% by weight with  
25 respect to the weight of water.

17. The process as claimed in the preceding claim, characterized in that the emulsifying agent is



present in a proportion of 0.01 to 3% by weight with respect to the weight of water.

18. The process as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the  
5 polymerization medium comprises a liquid organic phase, the catalyst having been mainly dissolved in said liquid organic phase and the emulsifying agent being in an amount greater than the critical micelle concentration.

10 19. The process as claimed in the preceding claim, characterized in that the emulsifying agent is in an amount sufficient for the polymerization to take place essentially in the micelles.

20. The process as claimed in one of the  
15 preceding claims, characterized in that the polymerization medium comprises a liquid organic phase and a cosurfactant.

21. The process as claimed in the preceding claim, characterized in that the cosurfactant exhibits  
20 a solubility in water of less than  $1 \times 10^{-3}$  mol per liter at 20°C.

22. The process as claimed in claim 20 or 21, characterized in that the cosurfactant is present up to 10% by weight with respect to the weight of  
25 water.

23. The process as claimed in one of claims 20 to 22, characterized in that the ratio of the

mass of emulsifying agent to that of cosurfactant ranges from 0.5 to 2.

24. The process as claimed in one of claims 20 to 23, characterized in that the medium is  
5 subjected to sufficient shearing for droplets of organic liquid phase of less than 1  $\mu\text{m}$  to be obtained.

25. The process as claimed in the preceding claim, characterized in that sufficient shearing is obtained with ultrasound.

10 26. The process as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the latex is a high-density polyethylene.

27. The process as claimed in one of claims 1 to 25, characterized in that the latex is a  
15 medium-density polyethylene.

28. The process as claimed in one of claims 1 to 26, characterized in that only ethylene is polymerized.

29. The process as claimed in one of the  
20 preceding claims, characterized in that the aqueous phase comprises at least 50% by weight of water.

30. The process as claimed in the preceding claim, characterized in that the aqueous phase comprises at least 80% by weight of water.

25 31. The process as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the polymerization takes place between 25 and 200°C.

32. The process as claimed in one of the preceding claims, characterized in that at least one olefin is ethylene.

33. The process as claimed in one of the preceding claims, characterized in that the polymerization is carried out at a temperature below the melting point of the polymer to be formed, the latter being at least partially crystalline.

34. A latex of a polymer of at least one olefin.

35. A high-density polyethylene latex.

36. A medium-density polyethylene latex.

37. A low-density polyethylene latex.